2013 年度
化学プロセス工学実験テキスト

無機材料の合成および物性評価

酸化スズを添加した酸化インジウム焼結体の結晶構造と電気・光学特性

1.概説

酸化インジウムはうすい黄色を呈する粉末状の結晶で、立方晶系ビックスバイト型構造（a=10.14Å）と呼ばれる構造をとる。酸化インジウムはバンドギャップが 3.75eV で紫外光領域にあるため可視光に対する透明性が高い。しかし酸化インジウム自身がｎ型半導体であることを利用し、これにドーパントとして酸化スズを数 wt%添加すると伝導帯の直下に不純物準位が生じ、そこから電子が伝導帯に供給され電気伝導性が飛躍的に高くなる。このような高い可視光透明性と高い電気伝導性を兼ね備えた In_2O_3:Sn は ITO（＝Indium Tin Oxide）と呼ばれており、工業的には透明導電性材料として、パソコンや薄型テレビ、携帯電話の液晶ディスプレイの透明電極などに使われている。また、赤外線を遮断する性質を利用し、自動車の窓用フィルムにも使われている。

本実験では、この透明導電性材料 In_2O_3:Sn を素材に用いて、Ｘ線回折法による結晶構造の同定、格子定数の算出および電気伝導度測定、拡散反射率測定を行い、In_2O_3 に対する SnO_2 の添加量がその結晶構造および電気伝導度、光学特性に及ぼす影響について検討する。なお、本実験で使用する SnO_2 は正方晶系ルチル型構造（a=4.738Å, c=3.187Å）と呼ばれる構造をとる。

2.原理

2-1.Ｘ線回折法

結晶は三次元的に周期性のある原子配列から成り立っている。このような結晶に原子間隔とよく似た波長 1Å 程度の平行Ｘ線が入射すると、結晶内の個々の原子によってＸ線が散乱され、それらが互いに干渉を起こす。その結果、散乱波が互いに強め合うような方向にのみ回折が見られる。このような条件としては、格子面上の全ての散乱点で散乱されたＸ線が、入射Ｘ線との間で反射の条件を満足しなければならないことがわかる。さらに、隣り合う格子面で反射された回折波が強め合うためには、互いにＸ線の波長の整数倍の行路差を持つことが必要である。すなわち、よく知られた Bragg の式、

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

が得られる。ここで、d は隣り合う格子面の面間隔、θは格子面とＸ線のなす角、λはＸ線の波長、n は回折の次数であって正の整数である。通常は n=1 として考えてよい。

結晶格子面はミラー指数を用いて表される。図 1 のように格子面が結晶主軸 a, b, c（それぞれ x 軸、y 軸、z 軸方向の単位格子の軸長）と交わって作る切片を a/h, b/k, c/l とするとき、（hkl）をこの格子面のミラー指数と呼ぶ。

In_2O_3 の場合、立方晶系に属しているので、a=b=c であり、b 軸と c 軸、c 軸と a 軸、a 軸と b 軸のなす角（それぞれ軸角α, β, γと表す）は 90º である。これら 6 つのパラメータ（a, b, c, α, β, γ）を格子定数と呼ぶ。格子面の面間隔 d_{hkl} と（hkl）との間には、

$$\frac{1}{d_{hkl}^{\ 2}} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}\ \text{（立方晶系）},\qquad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}\ \text{（正方晶系）}$$

の関係がある。

試料が粉末状である場合には、入射X線に対してBragg の式を満足するθの傾きを持った格子面をもつ微結晶がいくらか統計的に存在し、かつそれらは等方的に分布しているから、入射X線の進行方向に対し 2θの開きを持った円すい状回折が起こる。今回のX線回折測定では、2θ=0°の位置から一方向にX線の検出器を操作する。この場合、先に述べた円すいを検出器が切った点において回折X線が検出される。回折線が出現しうる方向（2θ）はその結晶の格子定数のみによって規定される。

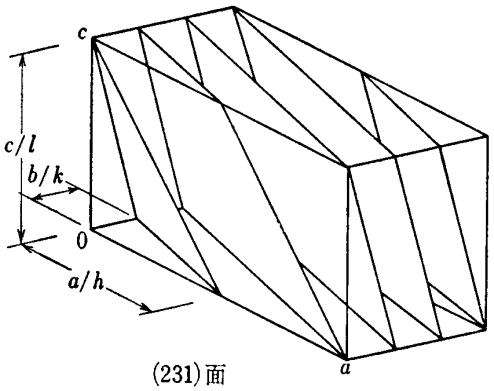


図 1　　結晶格子面

2-2. 四端子法による電気伝導率の測定

直流による電気伝導率測定法は主として電子伝導性のセラミックスに適用される。電気伝導率測定には種々の方法があるが、今回の実験では、比較的電気伝導率が高く、試料と電極との間に発生する接触抵抗を無視できる四端子法を用いる。

図 2 に示したように、四端子法では 4 本の探針が一直線上に等間隔（S=2.5mm）に並んでおり、先端をとがらせた探針を一定の荷重で丸形ペレット状に成型した試料に押しつけて測定を行う。探針①と④の間に電流 I を流して、探針②と③の間の電圧（電位差）を測定すると、導電率σは次式で与えられる。

$$\sigma = \frac{I}{V}\frac{1}{w \times C\left(\frac{D}{S}\right) \times F\left(\frac{w}{S}\right)}$$

w および D は丸形ペレット状試料の厚みおよび直径、$C(D/S)$、$F(w/S)$は補正係数である。$C(D/S)$については、D=10mm の場合は 2.9、D=13mm の場合は 3.5 を用いるとよい。また、$F(w/S)$については以下の表を参考に計算するとよい。表を見てわかるように、S=2.5mm なので厚さ 1mm 程度であれば、$F(w/S)$=1 とおいても差し支えない。

表　　四端子測定法における補正項

w/S	$F(w/S)$
0.4	0.9995
0.5	0.9974
0.7	0.9798
1.0	0.9214
2.0	0.6336

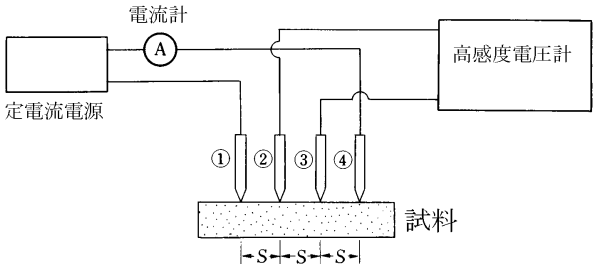


図 2　　四端子測定法

2-3. 拡散反射スペクトル測定による光学的性質の評価

粉末試料に光を照射すると、図 3 に示したように種々の方向に反射する。一部は粉体表面で正反射するが粉体の形状が様々であるために鏡面上正反射光に比べてその方向性は多様となる。残りの光は粉体内に屈折して浸入し、その粉体内で反射したり、あるいは他の粉体表面で反射されたり、再度屈折浸入を繰り返したりして拡散する。このように拡散した光の一部は再度空気中に放射される。

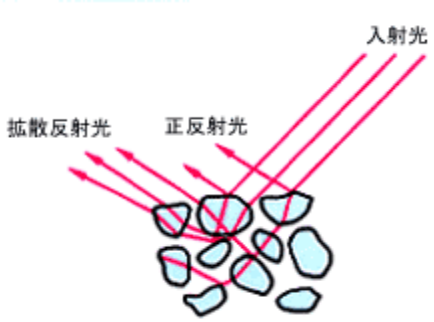


図 3　　粉体試料内での光拡散の様子

拡散反射光が粉体内を通過したり反射したりする間に、粉体に吸収があればその光はその分弱められ、結果として透過スペクトルに類似した拡散反射スペクトルが得られる。拡散反射スペクトルでは透過スペクトルと比べピーク強度は異なるが、吸収位置（波長）は透過スペクトルと同じになる。また拡散反射スペクトルは透過スペクトルに比べ表面の情報が多く得られるため、固体試料の色の違いを議論する際には非常に便利である。測定の際、拡散反射光を効率よく反射・収集するために、内側を白色の $BaSO_4$ 等でコーティングした積分球を検出器の前に置く。

3.実験方法

実験は以下の手順で行う。

1)　In_2O_3 を約 1.0g 秤量する。In_2O_3:Sn を作製する場合は、In_2O_3 総量に対し所定量の SnO_2 を秤量し、アルミナ乳鉢とアルミナ乳棒を用い約 20 分間 In_2O_3 と SnO_2 をよく混合する。混合が不十分だと、以下の実験結果に多大な影響を及ぼすので注意すること。In_2O_3、SnO_2 ともうすい黄色なので、見た目では混合状態はわからない。SnO_2 の添加量は当日指示する。SnO_2 の添加量は、In_2O_3 に対する金属の重量比で表すのが簡便である。使用した乳鉢、乳棒はきれいに洗っておくこと。

SnO_2 の添加量：　　wt%

2)　錠剤成型器を用いて、In_2O_3 および In_2O_3:Sn（実際にはこの段階では反応していないので In_2O_3－SnO_2 混合粉末と書くのが正解）の丸形ペレット状成型体を作製する。金型に試料粉末を均一に充填して、油圧プレスで徐々に圧力を加える。所定の圧力に達したら 1 分間ぐらい保持して圧力が低下しないことを確認した後、圧力を下げ、金型を外して試料を取り出す。金型類に残った粉末類はきれいにふき取っておくこと。以上の作業は実験指導者の指示に従うこと。

3)　ペレット状に成型した試料をアルミナボートあるいはアルミナるつぼに入れ、電気炉にセットする。各自どの試料がどの組成に対応するのか、ノートに電気炉内においたボート（るつぼ）の位置をスケッチし試料名と対応させておく。試料を電気炉内にセットし終わったら、電源を入れて電気炉を用いて試料を加熱・反応させる。電気炉の設定焼成温度、焼成時間は当日指示がある。

焼成温度：　　℃　　焼成時間：　　時間

所定の焼成が終わったら加熱をやめ、試料を電気炉内で冷却する。

4)　それぞれの試料について色・形・硬さの変化などが見られたら、それをノートに記載しておく。また、ノギスを使って各ペレット状試料の直径、厚みを測定しておく。使用したボート（るつぼ）はきれいに洗っておくこと。

試料の直径：　　mm　　試料の厚み：　　mm

5)　四端子法により、各ペレット状試料の電気伝導率を測定する。あらかじめ定電流電源、電圧計の電源を入れておく。ペレット状試料を測定装置の印のついた位置に置き、ハンドルをゆっくり下げて四つの端子をペレット状試料に圧着する。定電流電源および電圧計の値を読みとり、試料の電気伝導率を計算する。

電流値：　　mA　　電圧値：　　mV

6） ペレット状試料を潰さずに、表面を黒い油性のマジックインキで塗りつぶした厚紙に 5mm 角程度の穴を開けたホルダーの裏側にメンディングテープなどで固定する。

7） 積分球を備えた可視紫外分光分析装置に、厚紙ホルダーに固定した試料をセットし、装置の蓋を閉じて拡散反射スペクトルを測定する。

測定波長範囲：250nm≦λ≦600nm 掃引速度： nm/min

8） 以上の測定を終えた試料を再びアルミナ乳鉢に入れ、乳棒を使って粉砕する。指頭に粉末粒子が感じなくなる程度（0.1～1μm）に粉砕する。粉砕し終えたら、使用した乳鉢、乳棒はきれいに洗っておくこと。

9） ガラスホルダーのくぼみに粉砕した試料を充填する。充填する際には、スライドガラスなどを用いて試料面をガラスホルダーの上面に対し同じとなるようにする。充填し終わったら、X線回折装置にガラスホルダーをセットする。セットする際には実験指導者の注意をよく聞くこと。これ以後、X線発生装置の操作についても、実験指導者の指示に従うこと。いたずらにX線に対し恐怖心を覚える必要はありません。しかし、行動には細心の注意を払うこと。

10） X線発生装置を起動し、所定の電圧・電流値をX線管球に印加する。実験で使用するX線管球は Cu で、回折実験に用いる特性X線は Cu Kα線である（波長：Kα=1.5418Å）。

印加電圧： kV 印加電流： mA

所定の走査角度範囲、走査速度、走査幅（間隔）を測定条件として設定しX線回折を測定する。

走査角度範囲： °≦2θ≦ ° 走査速度： °／min

走査幅（間隔）： °

測定し終わったら、X線回折図形およびピーク位置を確認すること。

11） X線発生装置を停止する。使用したガラスホルダーはきれいに洗っておくこと。

4. 解析方法

1） 電気伝導率測定について

2-2 に示した方法に従って各試料の電気伝導率（単位：$\Omega^{-1}cm^{-1}$）を求める。その結果を横軸に SnO_2 の添加量、縦軸に電気伝導度をとってグラフにまとめる。

2） 拡散反射スペクトル測定について

基本的にはバンドギャップのエネルギー幅に対応するように、350nm 前後で拡散反射率がほぼ 0 から急激に上昇するはずである。各試料の短波長領域の拡散反射率をベースラインとし、その急激に立ち上がる拡散反射率を直線近似して、ベースラインと近似直線の交点の波長からバンドギャップ（単位：eV）を求める。その結果を横軸に SnO_2 の添加量、縦軸にバンドギャップをとってグラフにまとめる。

3） X線回折測定について

測定結果から 2-1 に示した方法に従って格子定数を求める。32º≦2θ≦40º の走査角度範囲において、基本的に 4 本の回折ピークが現れるはずである。低角度側から(123), (400), (411) , (420)と指数付けできる。このうち最も強い(400)の回折ピークを用いて a 軸長を求める。また、この(400)ピークから得られた格子定数からその他の回折ピークに対する面間隔 d_{123} ,d_{411} ,d_{420} を計算し、実測の(123), (411) , (420)ピークから計算される面間隔と一致するか確認する。このようにして求めた a 軸長を縦軸に、横軸に SnO_2 の添加量をとってグラフにまとめる。

その他、この 4 本のピーク以外に回折ピークが見られるかどうか（特に 33.9º 付近に未反応の SnO_2 に帰属されるピークが出現する場合がある）確認し、見られた場合それが SnO_2 によるものと仮定して、SnO_2 のどのような面指数(hkl)に帰属されるピークであるか同定する。正方晶系ルチル型 SnO_2 においては a 軸長と c 軸長が大きくは違わないので、$h^2+k^2+l^2$ の値が 1,2,3,4･･･となる h, k, l の組み合わせを考え、その面指数(hkl)に対する面間隔 d_{hkl} を計算し、実測値と比較することにより面指

数を決定せよ。但し、正方晶系 SnO_2 の場合、(100)と(001)の面間隔は当然のことながら異なるので注意せよ。

5. 考察

4 で解析した格子定数と電気伝導率の SnO_2 の添加量依存性を考察すること。参考までに、In_2O_3 において In の席を Sn が置換すれば以下の欠陥平衡式が成り立つこと、In^{3+}のイオン半径（6 配位）は 0.80Å、Sn^{4+}のイオン半径（6 配位）は 0.69Å であることを追記しておく。

$$SnO_2 = O_O^{\times} + Sn_{In}^{\bullet} + e' + \frac{1}{2}O_2(g)$$

ハーゲンポアズイユの式

注意事項：
- 実験が始まる前に原理と手順をよく理解しておくこと。
- 計算機を必ず用意すること。
- 実験に参加し、内容の整ったレポートを提出したものには70%を与える。
- レポートの考察などの内容により最高30%を加点する。
- 締切までにレポートを提出しなかった者は、大幅な減点の対象となる。
- 実験開始に遅刻した者は、大幅な減点の対象となる。

1. 概説

パイプの中を流体が流れる様子を理解することは、化学装置の設計に極めて重要である。流体をパイプを使って輸送したいときには、パイプ中の流体に圧力をかけて強制的に流動させる。このとき、加える圧力の大きさと流量との関係を把握することは極めて重要である。
円管内を流体が層流で流れているとき、パイプに作用する圧力と流量の関係は、(1)式で表され、これはハーゲンポアズイユの式と呼ばれる。

$$Q = \frac{\pi R^4}{8\mu L}\Delta P \qquad (1)$$

Q [m^3/s] 流量；R [m]管の半径(内側); ΔP [Pa] 管出入り口の圧力差; μ [Pa･s] 粘度; L [m] 管の長さ

本実験では、水槽から微細管を通して流れ出る流体の流量を計測して結果を(1)式に基づいて評価することで、層流状態における圧力と流量の関係について学習する。

2. 準備

本実験で使用する器具と流体は次の通りである。

器具：アクリル製小型水槽、テフロンチューブ各種(長さ50cm, 100cm, 150cm、内径1mm, 1.5mm, 2mm)、ストップウォッチ、小型ジャッキ、メスシリンダー

流体：水、

3. 実験方法

1) ジャッキのそばにメスシリンダーを用意しておく。ジャッキがメスシリンダーよりも高い位置となるように高さを調節する。水槽をジャッキの上に設置する。
2) 水槽に水を入れる。このとき、水面が水槽の底から、10cm となるようにする。
3) 内径 1.5mm、長さ 150cm のテフロンチューブを水槽に固定する。このとき、一端が水槽の中に入っており、もう一端は、水槽の外側で、水槽の底と同じ高さとなるように固定する。
4) 水槽の外部に出ている一端に注射器を取り付ける。その注射器で水を吸引することで、チューブを水で満たす。出口をクランプで塞ぎ、注射器を外す。
5) 20cc のメスシリンダーを 2 本用意し、一方のチューブ出口の下に置く。
6) クランプを外すと水が流れ出る。このとき、10cc の水が流れ落ちるのに要する時間を計測する。測定後は、素早くメスシリンダーをもう一方と交換する。計測に使用したメスシリンダーの中に残った水は、水槽に戻す。そして、この状態で再び 10cc の水が流れ落

ちるのに要する時間を計測する。同様の要領で計測を合計 3 回行う。

チューブ長さの影響

7) 内径 1.5mm で長さが 50cm, 100cm のチューブそれぞれについて 3〜6)を繰り返す。

チューブ内径の影響

8) 長さ150cmで、内径が1.0mm, 2.0mmのチューブそれぞれについて3〜6)を繰り返す。

圧力の影響

9) 水面の高さを変更して実験を行う。6cmから18cmまで、4cmずつ変化させて、3〜6)を繰り返す。ここでは、長さ150cm、内径1.5mmのチューブを使用せよ。

4. 結果の整理

ハーゲンポアズイユの式が成立するときには、圧力差ΔPと流量Qが直線の関係になるはずである。

1) 9)で求めた高さに相当する圧力差ΔPを求め、圧力差と流量の関係をグラフにまとめよ。また、このグラフの傾きを(1)式から得られる理論値と比較せよ。
2) (1)式より、流量は長さに反比例するはずである。6)と7)で得られたデータを使って、長さの逆数と流量の関係をグラフで示せ。また、その傾きを理論値と比較せよ。
3) (1)式より、流量は内径の4乗に比例するはずである。6)と7)で得られたデータを使って、内径の4乗と流量の関係をグラフで示せ。また、その傾きを理論値と比較せよ。

5. 考察

1) ハーゲンポアズイユの式を導出せよ。
2) ハーゲンポアズイユの式は層流でなくては成立しない。今回の実験においては、流れが層流となっていることを確かめよ。
3) 今回の実験では流れが層流であるため、ハーゲンポアズイユの式で圧力と流量の関係が表される。流れが乱流になった場合には、圧力と流量の関係はどのように表されるか。

6. 参考データ

表 1 ：水の粘度

温度[℃]	5	10	15	20	25	30	40
粘度[mPa･s]	1.520	1.307	1.138	1.002	0.890	0.797	0.653

均　一　触　媒　反　応

－　酢酸エチルの加水分解反応　－

注意事項：

- 実験が始まる前に実験の原理と手順をよく理解しておくこと。
- 計算機とグラフ用紙を必ず用意すること。
- 実験に参加し、内容の整ったレポートを提出したものには70%を与える。
- レポートの考察などの内容により最高30%を加点する。
- 締切までにレポートを提出しなかった者は、大幅な減点の対象となる。
- 実験開始に遅刻した者は、大幅な減点の対象となる。
- 白衣を着用していない者は、大幅な減点の対象となる。

1. 概説

塩酸に酢酸エチルを加えて室温付近で放置すると、酢酸エチルの加水分解が起こって酢酸とエチルアルコールが生成する (式(1))。塩酸はこの反応の触媒として働いている。

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH + C_2H_5OH \qquad (1)$$

この反応の速度 v は、単位時間中に単位体積あたり分解した酢酸エチル、あるいは生成したエチルアルコール (または酢酸) のモル数で表す。酢酸エチルの加水分解反応は二次反応であり、その速度 v は酢酸エチルと水の濃度の積に比例する。しかし水は溶媒として大過剰に存在するから、実際には反応の前後を通じてその濃度は一定と考えてよい。従って、v は酢酸エチルの濃度にのみ比例するとおけて、この反応は一次反応と同じ取り扱いができる。従って、酢酸エチルの濃度をC_Eとすると、回分反応器における酢酸エチル濃度の変化は次のように書ける。

$$\frac{dC_E}{dt} = -v = -kC_E \qquad (2)$$

ここで k は一次反応速度定数を表す。式(2)を変数分離して　t が 0 から t の範囲で積分すれば、

$$-\frac{dC_E}{C_E} = kdt \qquad (3)$$

$$\therefore -\ln\frac{C_E}{C_{E0}} = kt \qquad (4)$$

と変形できる。ただし C_E および C_{E0} は時刻 t および 0 における酢酸エチルの濃度である。

一方、反応速度定数 k と絶対温度 T との関係はアレニウス (Arrhenius) の式で表される。

$$k = Ae^{-E_a/RT} \qquad (5)$$

ここで、A、E_a および R はそれぞれ、頻度因子 (frequency factor)、活性化エネルギー (activation

energy) および気体定数 (gas constant) である。式(5)の対数をとると、

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R}\frac{1}{T} \qquad (6)$$

となる。従って、いくつかの異なる温度で k を測定し、$\ln k$ を $1/T$ に対してプロットして直線が得られれば、その勾配より活性化エネルギー E_a が求められる。

2. 準備

試薬(共通)：水酸化ナトリウム (M.W.=40.0)、シュウ酸 (二水和物、M.W.=126.1)、濃塩酸、酢酸エチル、フェノールフタレイン指示薬

器具(各班)：三角フラスコ (500 m L)、三角フラスコ (200 m L×4)、メスフラスコ (1 L)、メスフラスコ (500 m L×2)、ビュレット (25 m L)、ピペット (5 m L×2)、ピペット (10 m L)、メスシリンダー (20 m L)、メスシリンダー (100 m L)、試験管 (蓋付き)、漏斗、秤量ビン、安全ゴムピペッター、ゴム栓、時計

装置　　：恒温槽(3個)、(水冷用バット)

3. 実験方法

３つのグループに分かれ、それぞれ反応温度30℃、40℃、50℃での実験を、次の手順に従って行う。

準備

1) 恒温槽の温度を設定する。

試薬の調製

2) 滴定用のシュウ酸標準溶液 (0.05 M, *注1) 500 m Lを調製する。
3) 濃度約0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液1 L を調製し、シュウ酸標準溶液で滴定して正確な濃度 (ファクターf_1、3 回行って求める) を求める。
4) 濃塩酸(約12 M)を脱イオン水で希釈し、濃度約0.5 M の塩酸500 m Lを調製する。水酸化ナトリウム溶液で滴定し、正確な濃度 (ファクターf_2) を求める。

反応実験

5) 0.5 M の塩酸 (100 m L) を入れた三角フラスコ (A) および酢酸エチル (約10 m L) を入れた験管(B)を恒温槽に浸し、10-15 分程度放置する。
6) 50 m Lの脱イオン水を入れた三角フラスコを数個用意する。室温が高い場合には氷冷しておく。
7) (10-15 分後)、B のエステル5 m L をピペットでとり、A の塩酸中に注入し溶液が均一になるまでよく撹拌する。
8) 撹拌後、直ちに別のピペットでこの混合物を5 m Lだけ取り出し (この操作をサンプリングという)、6) の脱イオン水に入れて反応を停止させる。このときの時刻を反応開始時刻 (t=0)とする。
9) 8) の希釈溶液を3) の水酸化ナトリウム水溶液を用いてフェノールフタレイン溶液を指示薬として滴定する(V_0)。
10) 反応の進み具合に応じ、約10 分間隔でサンプリング操作および滴定を行う (V_t の測定)。測

定値を片対数プロットし(*注2)、信頼できる直線の傾きが得られるまで測定を続ける (通常5-6点)。

*注1　単位について(SI 単位との変換)

[liter] 1 L=1 dm^3, m L=1cm^3;　　[molar] 1 M=1 mol･L^{-1}=1 mol･dm^{-3}

*注2　測定値を式(7)に従って計算し、片対数プロットする。しかしこの時点ではV_∞の測定値を得られないので、仕込んだ塩酸と酢酸エチル (M.W.=88.1, 0.902 g･cm^{-3}) の濃度から計算によって求めた値をV_∞として扱う。

4. 結果の整理

この反応が擬一次反応であれば、式(4)を使って解析できる。式(4)の左辺の ln の中身は反応開始前のエステル濃度と反応時間 t におけるそれとの比の形になっているので、濃度の単位は任意でよいことになる。ここでは m L 単位で測定した滴定量を求める。

反応液を放置した場合には、すべての酢酸エチルが酢酸に変わるとみなせる。この時の滴定量を V_∞、反応開始時刻における滴定量をV_0、時間 t における滴定量を V_t とすれば、式(4)は

$$-\ln\left(\frac{V_\infty - V_t}{V_\infty - V_0}\right) = kt \qquad (7)$$

と書き直せる。この式に従って測定結果を解析し、各温度の速度定数 k を求めよ。また式(6)より活性化エネルギー E_a を求めよ。

5. 考察

1) エステルの加水分解反応はがんらい平衡(可逆)反応であるが、本実験で速度を$v=kC_E$ と表すことができるのはなぜか。
2) 触媒(HCl)は反応速度にどのような影響を与えるか。また本実験では加水分解反応で生成した酢酸は反応速度に影響しない。その理由を考えてみよ。
3) 式(7)を導け。
4) 本実験では第1 回目のサンプリング後の反応停止時を反応開始時刻としている。これは真の開始時刻とは異なるが、なぜそれでもよいか。
5) 実験操作で反応溶液を脱イオン水に入れて反応を停止させているが、実際に反応は停止するか。停止しない場合、反応の低下につながる因子をいくつか挙げ、実際には反応速度が何分の1 以下になるかを予想せよ。
6) 反応溶液を室温で一晩放置(20℃、18 時間と仮定)すると、何パーセントのエステルが加水分解されるか計算せよ。

液相沈降法による粒度分布測定

A. 実験の目的

粉体の粒度測定は各種生産分野における品質管理、あるいは研究分野における物性究明など非常に広範囲に利用され、重要である。

粒度測定には、いろいろな方法があるが、本実験では Stokes の沈降法を応用した沈降天秤法を採用した自動粒度測定器を用いて測定を行う。この方法は沈降量を直接秤量するため、他の間接的な方法に比べて信頼度が高く、得られるデータも実用的な Stokes 径に基づくものである。測定により得られた沈降曲線からそれぞれの粒子径(=沈降時間)の沈降量を求め、粒度分布図を作成する。また、粒子の終末沈降速度を与える Stokes の式の意味を理解し，沈降法による粒度分布測定の原理を理解する。

B. 理論

〈 抵抗係数：drag coefficient 〉

ある溶媒中で粒子を自然沈降させたとき、その粒子には流体抵抗がかかる。今日ではそれをニュートンの抵抗則とよび、次のように書かれる。

$$R = CA\rho\frac{u^2}{2} \qquad \cdots (1)$$

ここで、

R ：流体が粒子に及ぼす抵抗力　[N]
C ：抵抗係数　[－]
A ：粒子運動方向に直角な投影面積　[m^2]
ρ ：流体の密度　[kg/m^3]
u ：粒子と流体の相対速度　[m/s]

さらに、

d_p：粒子径　[m]
μ ：流体の粘性係数　[Pa･s]

とすると、粒子レイノルズ数 Re_p は次式で表される。

$$Re_p = \frac{d_p u\rho}{\mu} \qquad \cdots (2)$$

抵抗係数C はの関数として表され、次のような近似式がある。

層流域 $Re_p < 2$ のとき(Stokes 領域)：　$C = \dfrac{24}{Re_p}$　$\cdots (3)$

遷移域 $2 < Re_p < 500$ のとき(Allen 領域)：　$C = \dfrac{10}{\sqrt{Re_p}}$　$\cdots (4)$

乱流域 $500 < Re_p < 10^5$ のとき(Newton 領域)：　$C = 0.44$　$\cdots (5)$

〈 終末沈降速度：terminal settling velocity 〉

流体の中で 1 個の球形粒子が重力の作用のもとに自由沈降する場合を考える。このとき、流体は静止しており、粒子は他の粒子や容器壁の影響を受けないものとすると、粒子の運動方程式は

次のように書ける。

ρ_p ：粒子の密度　[kg/m^3]　　$(\rho_p > \rho)$

t ：時 間　[s]

g ：重力加速度　[m/s^2]

として、

$$\underbrace{\frac{\pi}{6}d_p{}^3\rho_p\frac{du}{dt}}_{\text{粒子の質量}} = \underbrace{\frac{\pi}{6}d_p{}^3(\rho_p-\rho)g}_{\text{重力ー浮力}} - \underbrace{C\frac{\pi}{4}d_p{}^2\rho\frac{u^2}{2}}_{\text{流体抵抗}} \qquad \cdots (6)$$

$$\frac{du}{dt} = \left(\frac{\rho_p-\rho}{\rho_p}\right)g - \frac{3}{4}C\frac{u^2}{d_p}\frac{\rho}{\rho_p} \qquad \cdots (7)$$

この式の右辺の第一項は u に無関係に一定であるが、第二項は u が大きくなるにつれて大きくなり、ついに $\frac{du}{dt}=0$ つまり、粒子は一定速度の運動をするようになる。このときの速度を終末沈降速度といい、これを u_t [m/s]で表すと、

$$u_t = \sqrt{\frac{4g(\rho_p-\rho)d_p}{3\rho C}} \qquad \text{(一般式)} \qquad \cdots (8)$$

となる。

本実験で行う液相沈降法では、(8)式に(3)式を代入して、粒子径(Stokes 径)を計算する。

〈 粒度分布：particle size distributions 〉

気体または液体中における粒子の沈降速度が粒子径の関数であることを利用して、粒度分布の測定ができる。

さまざまな大きさの粒子が混ざった粉体を溶液の中に分散させると、大きな粒子は速く沈降し、小さい粒子はゆっくりと沈降する。それらの分布を測定してグラフにしたものが Fig. 1 である。以下に、その粒度分布図の基本的な表し方を示す。

測定方法はいろいろあり、個数または質量のどちらかを基準として粒度分布が示されるが、本実験で行う液相沈降法は質量基準で粒度分布が示される。

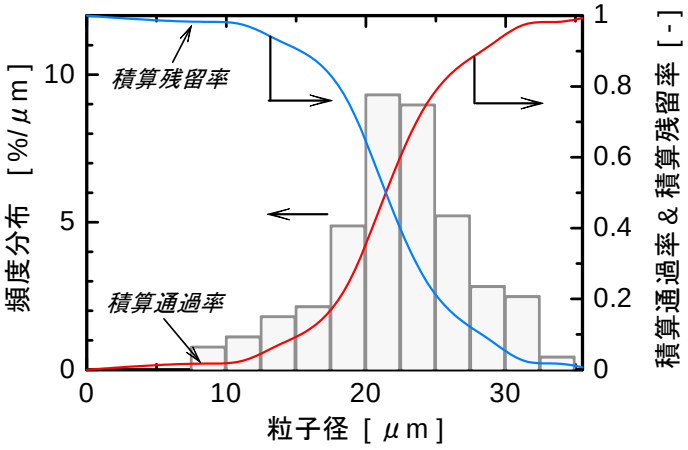


Fig. 1　粒度分布図

① 頻度分布：ある粒子径区間 $d_p \sim d_p + \Delta d_p$ に沈降した粒子の質量 ΔW の全粒子質量 W_0 に対する百分率を粒子径区間幅 Δd_p で割った値を、粒子径範囲に対してヒストグラムにより表したもの。

$$(\text{頻度分布}) = \left(\frac{\Delta W}{W_0}\times 100\right) / \Delta d_p \qquad [\ \%/\text{m}\ ] \qquad \cdots (9)$$

② 積算残留率：ある粒子径 d_p より大きい粒子の割合。ふるい上分率ともいう。液相沈降法では大きい粒子の方が先に沈降してくるので、ある時間までに沈降した質量 W を全体の質量 W_0 で割ったときの割合で表される。

③ 積算通過率：ある粒子径 d_p より小さい粒子の割合。②とは逆にふるい下分率ともいう。

Toshihide HORIKAWA, 20011

（積算残留率）= 1 -（積算通過率）　　・・・(10)

C. 実験装置の原理&構造

本実験では、自動粒度測定器(SA-2, Shimadzu)を用いて粒度分布測定を行う。この装置は、上述した理論を応用したもので、装置写真と原理構造図を Fig. 2 に示す。

懸濁液を入れた沈降ビン（Fig. 2 の⑨）中の液面から距離 h の位置に天秤から吊るした皿（⑦）をセットする。懸濁液中の各粒子は沈降して、この皿に沈積。これを内臓の自動記録用紙により、粒子の沈積量と時間の関係を記録する。

たとえば単一粒子径で構成されている粉体を沈降させると，各粒子の沈降速度は等しいので、沈降曲線は Fig. 3-a のように直線になる。すなわち時間 T_1 において全部沈降し、その時の沈降量は OW_1 で表わされる。

次に 2 種類の粒子径で構成される場合については、Fig. 3-b のように折線となる。すなわち粒子径 d_1 のものは時間 T_1、粒子径 d_2 のものは時間 T_2 において全部沈降する。その時の沈降量は粒子径 d_1 と d_2 の試料量が等しいとすれば、OW_2 の 2 倍すなわち OW_1 となる。図からもわかるように、OD の部分は d_2 による沈降量 OA と d_1 による沈降量 OC の和であり、DE の部分は d_2 が全部沈降してしまっているので、d_1 のみの沈降量となる。ここで DE を延長して Y 軸と交わる点を求めると、d_2 の沈降量 OW_2 と一致することがわかる。言い換えれば d_1 と d_2 の 2 種類からなる沈降曲線 ODE のような場合は、DE の延長線と Y 軸の交わる点を W_2 とすれば、d_2 の全沈降量は OW_2 となり、d_1 の沈降量は全沈降量 OW_1 から OW_2 を差引いた量となる。

さらに粒子が増え d_1、d_2、d_3 となった場合も同様に Fig. 3-c のようにして求めることができる。

実際に記録される沈降曲線は Fig. 3-d のようになるので、任意に選んだ粒子径に対応する沈降時間を計算してプロットする。その点と沈降曲線の交点から接線を引き Y 軸との交点を求めると、各粒子径に対する沈降量が分かる（5 ページ下段を参照）。

以上のようにして、沈降曲線を解析すれば、試料粉体の粒度分布を求めることができる。

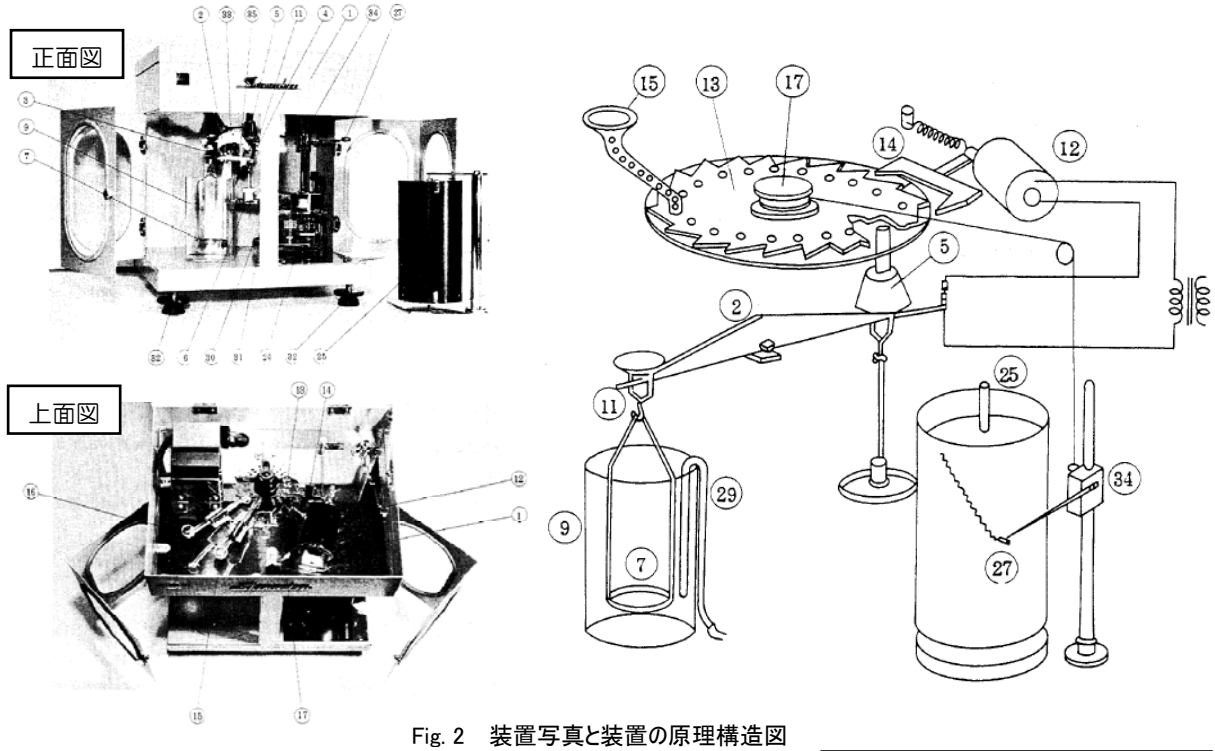


Fig. 2　装置写真と装置の原理構造図

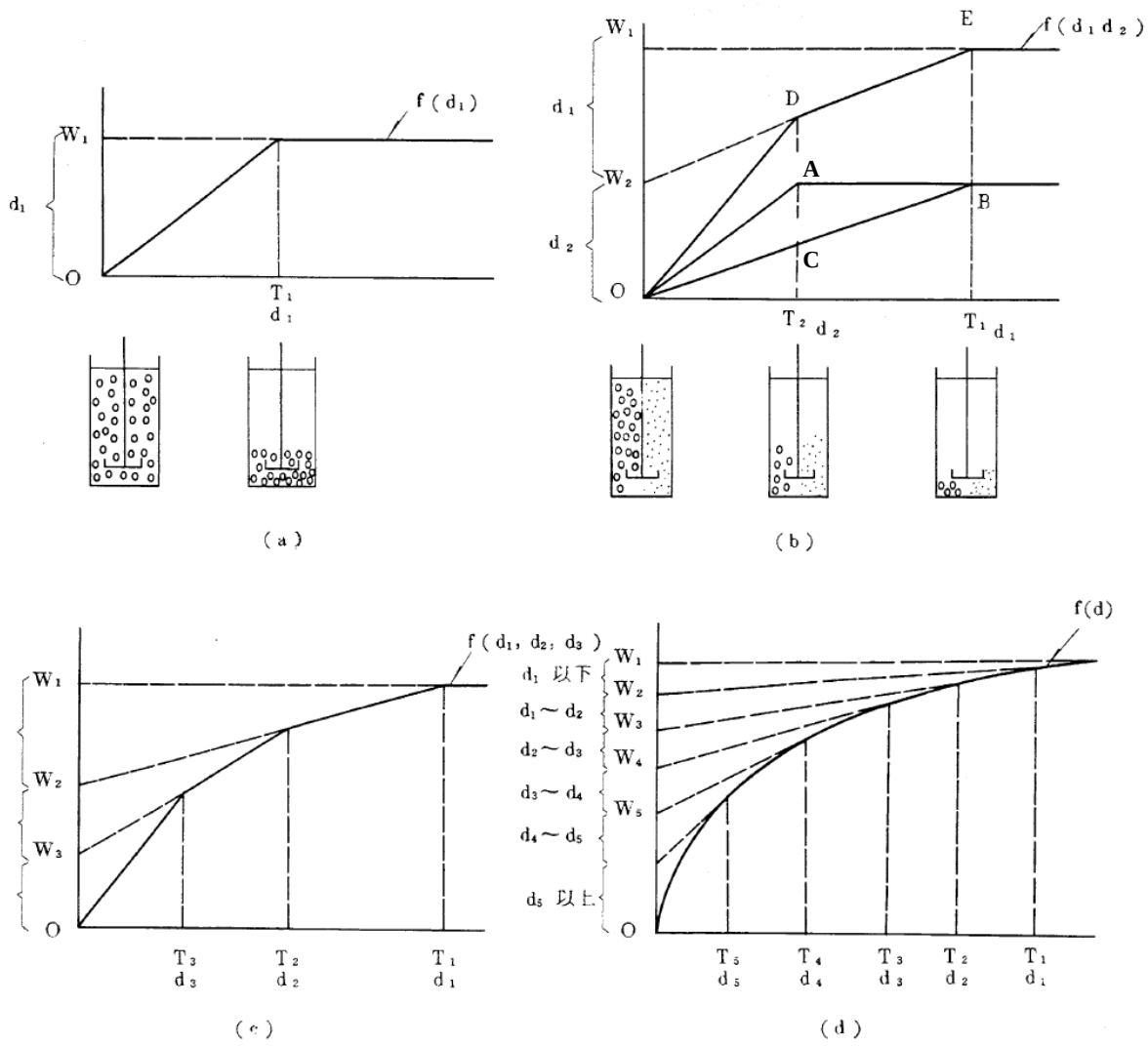


Fig. 3　原理図

装置の構造は、次のようになっている。

懸濁液を作成して沈降ビン⑨に入れる。粒子が沈降して沈降ザラ⑦の上に沈積すると，天びん②が傾き接点⑪が閉じる。同時にソレノイド⑫が動作し鉄片を吸引するので、ラチェットホイール⑬のツメ⑭がはずれ、ラチェットホイールはオモリの力で半コマだけ回転する。そして，その周囲の小穴に入っているスチールボールを、天びんの後方の上ザラ⑤ に 1 個補給する。補給されると天びんが逆に傾いて接点が開き，ソレノイドに吸引されていた鉄片が復帰し，ツメも元の位置に戻り，ラチェットホイールがさらに半コマ回転し、合計 1 コマ回転する。さらに粒子が沈降ザラに沈積すると、同じ動作を繰り返す。オモリに取り付けられているペンは、回転板が 1 コマ回転するたびに、すなわち沈降ザラの上にスチールと同じ重さの試料が沈積し、ソレノイドが動作するたびに一定距離落下する。ペンの動きは、モータによって回転するドラムに巻かれた記録用紙に、階段状のグラフとして記録される。

上記を読んでも、実際どういうものか分かりにくいと思うので、装置がどのような仕組みであるかについては実験開始前に簡単に説明する。

D. 実験手順

粒度分布を測定する粉体試料として、炭酸カルシウムを用いる。

1. 炭酸カルシウム約 25 g を電子天秤を用いて秤量する。炭酸カルシウムの粒子密度は $\rho_p = 2.66$ [g/cm^3]である。
2. 量り取った炭酸カルシウムを乳鉢に移し、簡単に粉砕する。
3. 水 400 ml をメスシリンダーにより量り、沈降ビンに入れる。水温を測定する。水の比重と粘性係数はテキストの最後に示した Table 1 を参照せよ。
4. 装置のセッティングを行う（堀河または TA が説明しながら行う）。
   セッティングを行っていない人は、この時間を利用して最小粒子径を 10 μm としたときの粒子レイノルズ数、必要な測定時間を計算する。
5. 水の入った沈降ビンに沈降皿を入れ、天秤につるして沈降距離 h を測る（Fig. 4 参照）。測り終わったら、沈降皿を取り出す（水は沈降ビンへ戻すこと）。
6. 2.で粉砕した炭酸カルシウムを約 10 g 秤量し、沈降ビン中の水に炭酸カルシウムを分散させる。
7. 十分に分散できたら、すばやく沈降皿を懸濁液中に挿入し（こぼさないよう注意する）、中間スイッチを ON にする（セッティングするときに SOLENOID 用スイッチ、RECORDER 用スイッチを ON にしておく。←指示します）。粒子の沈降が十分終了するまで放置する。

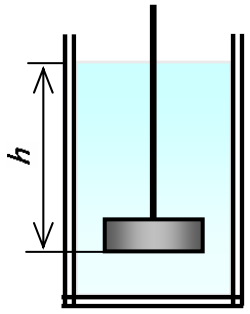


Fig. 4　沈降距離の決め方

8. 15 分間の測定中に次の準備をする。1 回目は分散剤なしで測定を行ったが、2 回目はピロリン酸ナトリウム（$Na_4P_2O_7$）を添加して同様の実験を行う。0.005 M のピロリン酸ナトリウム水溶液を 400 ml 調整するのに必要な量を量り取る。
9. 測定が終了したら、記録用紙を取り外し、装置のセッティングを行う。沈降ビン内の懸濁液は吸引濾過をして固液分離後廃棄する。沈降ビン、沈降皿を綺麗に洗浄する。
10. 8.で準備したピロリン酸ナトリウムを新しく準備した 400 ml の水に溶解し、6.、7.、9.の手順で測定を行う。
11. 使用した装置、ガラス器具等の片付けをする。
12. 作図、計算等を行い、粒度分布図を作成する（作図前に人数分の記録された沈降曲線のコピーを取る）。粒子径区間幅は $\Delta d_p = 2.0 \sim 2.5$ [μm]としなさい。

微粒子が(8)式で得られた終末沈降速度で運動するとき、等速直線運動となり、終末沈降速度は沈降距離と時間の式で表すことができる。

$$u_t = \frac{h}{t} \quad [\text{m/s}] \qquad \cdots (11)$$

(3),(8),(11)式を整理すると、時間 t 、沈降距離 h 、粒子径 d_p の関係式が得られる。

なお、Stokes の法則にしたがう場合は加速期間が非常に短く、沈降開始後すぐに終末速度になるとしてよい（水中を本実験で測定する粒子が沈降する場合、Stokes の法則はどのような粒径範囲で成立するか。水の密度は 1.0 g/cm^3、粘度は 1.0 cP として計算せよ）。

E. 考察

以下のことについて、レポート用紙にまとめ 1 週間以内に提出すること。

① 本実験で用いた試料：炭酸カルシウムが水中を沈降する場合、Stokes の法則はどのような粒径範囲で成立するか。水の密度は 1.0 g/cm^3、粘度は 1.0 mPa･s とする。
（ヒント：Stokes の式が、粒子レイノルズ数のどの範囲で成立するかを考えて･･･。粒子レイノルズ数は、このテキストの値を使用すること。化学工学の本によってその値には幅があるが、それは Fig. 5 の読み取り方の違いにより生じている。）

② 得られた 2 つの沈降曲線から粒子分布を求め粒子分布図を作成せよ。各人が行った沈降曲線上での作図も提出すること。必要な計算値等を記入すること。
（記録用紙原本に作図を行った人はレポート用紙に貼って提出、コピーした人はそれをレポート共に提出）

③ 粒子のメジアン径とモード径の意味を調べ、本実験における値をそれぞれ求めよ。
そのとき、各径における終末沈降速度を求めよ。

④ ピロリン酸ナトリウムを入れる理由を示し、入れた場合と入れなかった場合の実験結果を比較せよ。

Table 1　水の比重と粘性係数

温度(℃)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0.99987	0.99993	0.99997	0.99999	1.00000	0.99999	0.99997	0.99993	0.99987	0.99981
	0.01794	0.01732	0.01674	0.01619	0.01568	0.01519	0.01473	0.01429	0.01837	0.01348
10	0.99973	0.99963	0.99953	0.99941	0.99927	0.99913	0.99897	0.99880	0.99962	0.99843
	0.01310	0.01274	0.01239	0.01206	0.01175	0.01145	0.01116	0.01088	0.01060	0.01034
20	0.99823	0.99802	0.99780	0.99757	0.99733	0.99708	0.99681	0.99654	0.99626	0.99598
	0.01009	0.00984	0.00960	0.00938	0.00916	0.00894	0.00874	0.00855	0.00836	0.00816
30	0.99568	0.99537	0.99508	0.99473	0.99440	0.99406	0.99372	0.99336	0.99300	0.99263
	0.00800	0.00783	0.00767	0.00751	0.00735	0.00720	0.00706	0.00692	0.00679	0.00666

上段：比重、下段：粘性係数 poise

Table 2　密度の単位換算表

kg･m^{-3}	g･cm^{-3}	lb･ft^{-3}
1	0.001	0.06243
1000	1	62.43
27680	27.68	1728
16.02	0.01602	1

水の 4℃, 15℃ および 20℃ における密度は，それぞれ 1000.0, 999.1 および 998.2 kg･m^{-3} である。

Table 3　粘度の単位換算表

N･s･m^{-2}=Pa･s	P(poise)=g･cm^{-1}･s^{-1}
1	10
0.1	1
0.0002778	0.002778
1.4881	14.881

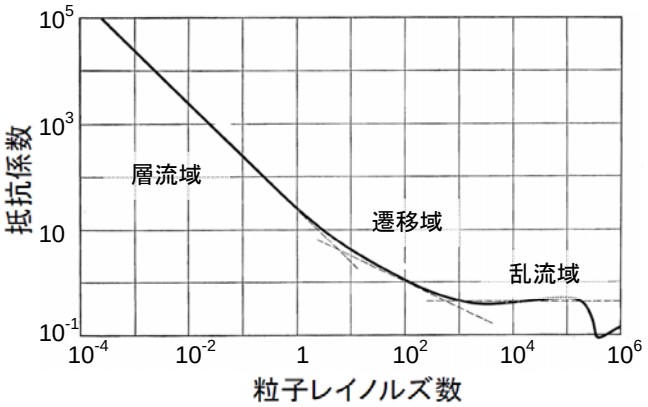


Fig. 5　球形粒子の抵抗係数と粒子レイノルズ数の関係

< 参 照 >

[1] 化学工学通論Ⅱ（朝倉書店）
[2] 基礎化学工学（培風館）
[3] 島津自動粒度測定器 取扱説明書

プロセスプログラミング

本実験では、**McCabe-Thiele の図解法**に基づき、**連続精留塔**の理論段数を求めるプログラムを Excel を用いて作成し、還流比と理論段数の関係を求める。

連続精留塔とは

混合液を沸点の違いを利用して分離する操作を**蒸留**と呼ぶ。**連続精留塔**では、連続的に混合液を原料として供給し、沸点の低い液体を蒸気として塔頂に向かって濃縮し、コンデンサーを介して液化して**留出液**として取り出す。一方、塔底からは、沸点の高い液体を**缶出液**として取り出す。

なお、塔頂で得られる沸点の低い液体が濃縮された液を、一部塔の上段に返す操作を**還流**と呼ぶ。**還流比 r** は、留出液の量を D、塔に戻す液の量（還流量）を L としたとき、**r＝L/D** で定義される。

McCabe-Thiele の図解法

McCabe-Thiele の図解法では、**気液平衡曲線**と**濃縮部操作線**ならびに**回収部操作線**を引き，留出液組成を表す点 D から，気液平衡曲線と操作線を階段状につないでいくことにより，各段の組成を逐次的に求めることができ，理論段数が決定される。

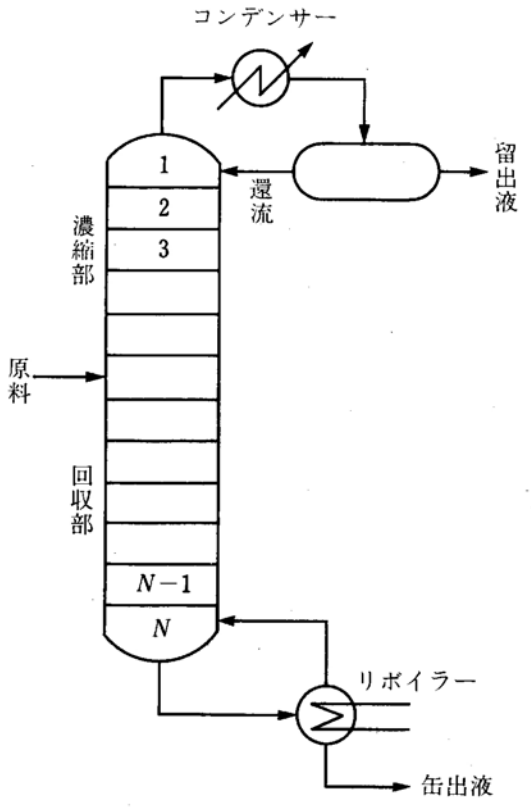


図 4・3　連続精留塔

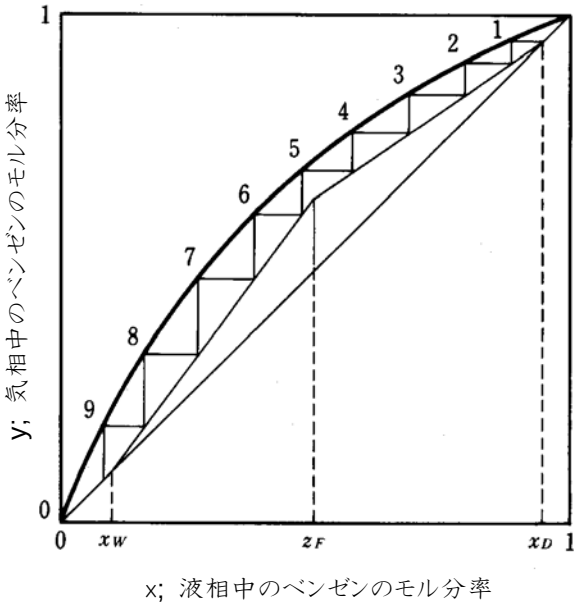


図 4・8　ベンゼン＋トルエン混合物の精留

［課題］

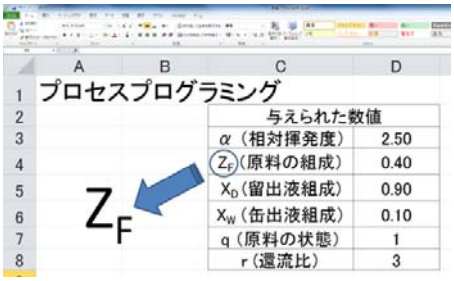
ベンゼン 40 mol%、トルエン 60 mol%の混合液を沸点の液として大気圧下の連続精留塔に供給し、ベンゼン 90 mol%を含む留出液とベンゼンが 10 mol%以下の缶出液とに分けたい。還流は沸点以下には冷却せずに運転する。還流比を 1、3、5 と変化させて、理論段数との関係を求めよ。ただし、ベンゼン－トルエン系の相対揮発度は 2.50 を用いよ。

原料の組成　Z_F = _____　　留出液組成　x_D = _____　　還流比　r = _____

原料の状態　q = _____　　缶出液組成　x_W = _____　　相対揮発度　α = _____

1. Excel を起動し、セル内に上記の数値を入力する。

内容がわかるように記号等(斜体文字、下付きを上手に利用しよう)を記入する(右図参照)。



2. ベンゼン－トルエンの気液平衡曲線(X-Y 線図)を描く。ためにベンゼン－トルエンの気液平衡を計算する。

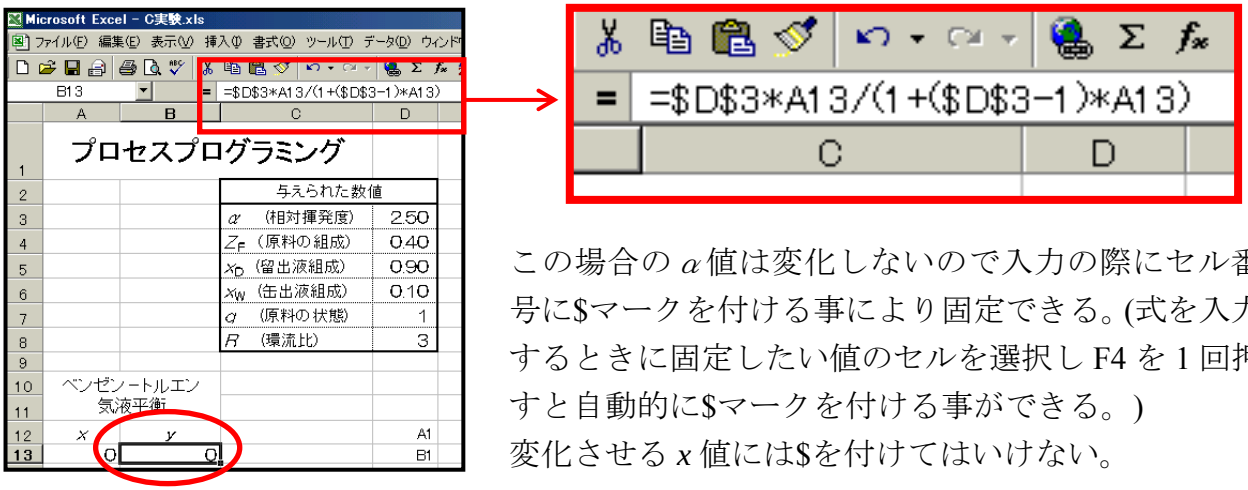
x：液相に含まれる低沸点成分のモル分率

y：気相に含まれる低沸点成分のモル分率

$$x = y / (\alpha - (\alpha - 1) y)$$

$$y = \alpha x / (1 + (\alpha - 1) x)$$

下図のように(赤い丸の部分) y 値のセルを選択して、気液平衡を求める計算式を書く。×は＊(アスタリスク半角で)入力し、÷は／(スラッシュ半角で)入力する。

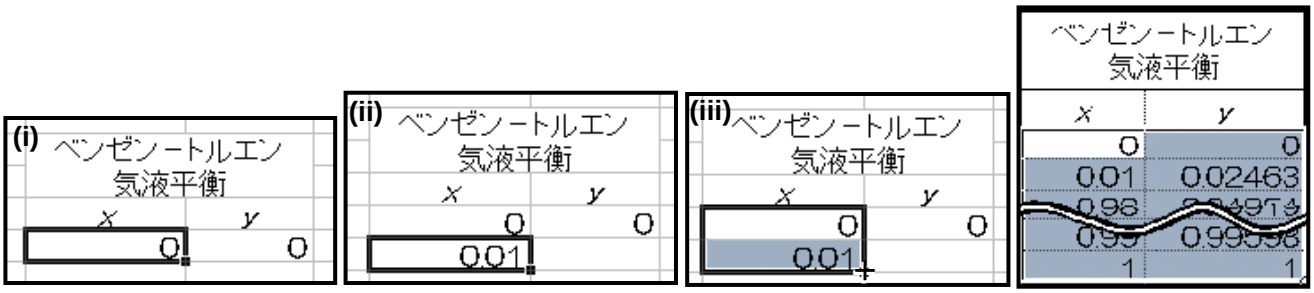


この場合の α 値は変化しないので入力の際にセル番号に$マークを付ける事により固定できる。(式を入力するときに固定したい値のセルを選択し F4 を 1 回押すと自動的に$マークを付ける事ができる。)

変化させる x 値には$を付けてはいけない。

次に x 値を 0.01 刻みで 1 まで入力する。

- ここで刻み数字を簡単に入力できるテクニックを使おう。
  - i. x 値を入力するセルに 0 を入力する。
  - ii. その下のセルに刻み幅 0.01 を入力する。
  - iii. 0 と 0.01 を入力したセル両方を選択し右端を＋にする。
  - iv. そのまま下にドラッグして値が 1 になるところで終了。



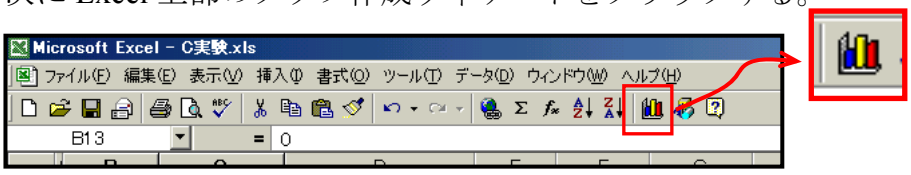
最後に式を入力したセル(y 値のセル)を選択し、右端を＋にしてダブルクリックすると左のセルの x 値が 1 のところまで計算できる。(ダブルクリックせずに x 値が 1 のところまで下にドラッグしても同様の計算が可能。)

3. グラフを作成する。

i. 気液平衡の x－y 線図をグラフにする。

a. グラフにしたいセルを右図のように選択する。

b. 次に Excel 上部のグラフ作成ウィザードをクリックする。



c. 右のグラフウィザードが出てくるので散布図を選択して次へをクリックする。

d. 後はウィザードに従い必要な軸タイトル等を入力して完了ボタンをクリックする。

e. 軸範囲、グラフエリアの大きさ、軸メモリ等を調節して見やすいグラフにする。

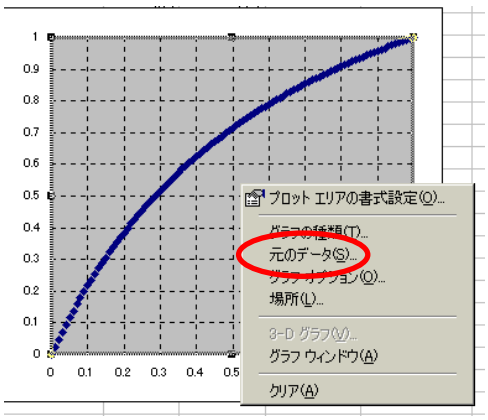
ii. 次に対角線を引く。

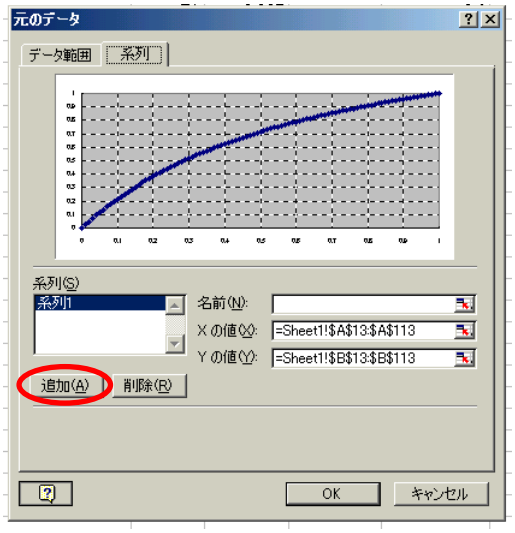
a. 対角線を引くためにセル上に(0,0)、(1,1)を入力する。

b. 7- i で作成したグラフの上で右クリックし、元のデータをクリックする。

c. 元のデータが表示されたら系列の下の追加ボタンをクリックする。

d. 系列 1 の下に系列 2 が表示されたら、右にある X の値、Y の値のセルを選択し入力し、OK をクリックすると対角線がグラフ上に描かれる。





4. 濃縮部操作線を描くための計算をする。

操作線の傾き、切片を求める。セルに式を記述し計算する。

$y = A_1 x + B_1$　　ここで、$A_1 = R / (R+1)$、$B_1 = x_D / (R+1)$

5. q 線と濃縮部操作線の交点(x_F, y_F)を計算する。

$q = 1$ の場合

$x_F = Z_F$

$q \neq 1$ の場合

$x_F = (B_2 - B_1) / (A_1 - A_2)$　　ここで、A_1, B_1 は上記、$A_2 = q / (q-1)$、$B_2 = -Z_F / (q-1)$

そして、x_F を 4. で求めた式に代入して y_F を求める。　　$y_F = A_1 x_F + B_1$

6. 回収部操作線は(x_W, x_W)と(x_F, y_F)を結んだ線であるので、傾きと切片を求め、入力する。

7. 3. と同様の手順で、計算した濃縮部操作線、回収部操作線、および、q 線をグラフの中に描く。

8. 階段を作図するために IF 文を用いて場合分け計算し、階段をグラフの中に描く。

IF について、よく知らない人は Excel のヘルプを参照すること。

IF(*論理式, 真の場合, 偽の場合*) で構成され、「IF(」の後に論理式を入れる。この問題の場合、缶出液組成が 0.1 以下になればいいので、それを論理式として入力する。次に真の場合の入力条件、偽の場合の入力条件を入力する。

ii. 階段の x 値を IF で定義して計算式を入力する。

iii. 階段の y 値を IF で定義して計算式を入力する。

(注意 : y 値は IF による場合分けをする際に、操作線が濃縮部と回収部で傾きが異なる事を考慮する事)

iv. それぞれの式をドラッグして下方へ計算を実行する。

v. 次に段数を数えるための IF を定義して計算させる。

9. 数値を変化させる。

還流比をそれぞれ入力すると計算値もかわり、グラフが変化することを確認する。